

⑤ Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

**D 06 N 7/00**⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

A 43 B 23/02

DEUT CHES



PATENTAMT

DE 28 54 464 A 1

⑪

**Offenlegungsschrift 28 54 464**

⑫

Aktenzeichen:

P 28 54 464.1

⑬

Anmeldetag:

16. 12. 78

⑭

Offenlegungstag:

3. 7. 80

⑮

Unionspriorität:

⑮ ⑭ ⑬

①

Bezeichnung:

Wetterfestes, atmungsaktives Schuhwerk

②

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

③

Erfinder:

Peters, Heinrich, Dipl.-Chem. Dr., 8263 Burghausen

DE 28 54 464 A 1

2854464

- 4 -

Patentansprüche:

HOE 78/F 926

1. Schuhwerk mit einem Oberteil aus Verbundwerkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß das Oberteil aus einem dreilagigen Verbundwerkstoff besteht, wobei die innere und die äußere Lage dieses dreilagigen Verbundwerkstoffs von einem Gewebe oder einem Gewirke aus Synthesefasern oder einem synthetischen Vlies oder einem Fell und die mittlere Lage aus einem porösen Polytetrafluorethylen-Film gebildet wird.  
5
- 10 2. Schuhwerk nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die drei Lagen des Verbundwerkstoffs durch punkt- oder gitterförmige Verklebungen miteinander verbunden sind.
- 15 3. Schuhwerk nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Lage von einem porösen Polytetrafluorethylen-Film gebildet wird, der durch Verstrecken von ungesintertem Polytetrafluorethylen, gegebenenfalls unter anschließender Wärmebehandlung  
20 nach dem Verstrecken, erhalten worden ist.
- 25 4. Schuhwerk nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Lage aus einem porösen Polytetrafluorethylen-Film besteht, der eine Mikrostruktur aufweist, die durch Fibrillen mit miteinander verbundenen Knoten charakterisiert ist.

ORIGINAL INSPECTED

030027/0220

2854464

2

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 78/F 926  
Werk Gendorf

Dr.SC/e1

Wetterfestes, atmungsaktives Schuhwerk

Seit altersher werden Schuhe, Stiefel und andere Fußbekleidungen aus gegerbten Tierhäuten, dem Leder gefertigt. Dieses bietet den Vorteil, den Fuß einigermaßen vor Witterungsunbilden, wie zum Beispiel Regenwasser und Straßenschmutz zu schützen bei Gewährleistung einer gewissen Atmungsaktivität. Für schwierige Witterungsverhältnisse, zum Beispiel bei der Ausübung des Segel- oder Angelsports oder für die Seefahrt ist diese Art Schuhwerk nicht ausreichend. Mit dem Bekanntwerden des Kautschuks ist man deshalb dazu übergegangen, wetterfeste Stiefel aus Gummi herzustellen. Später wurde dieser Werkstoff aus Kostengründen durch Weich-PVC weitgehend verdrängt. Hierzu gibt es die verschiedensten Ausführungsformen. So beschreibt die DE-AS 1 809 026 ein im Spritz- oder Preßverfahren in handelsüblichen Formen hergestelltes Schuhwerk aus Kunststoff mit einem fest eingearbeiteten, aus Schaft- und Sohlenteil zusammengesetzten Futterstrumpf. Nach dieser Beschreibung werden Schuhe oder Stiefel aus Kunststoff erhalten, die wasserundurchlässig sind und ein wärmendes sowie gut gepolstertes Innenfutter besitzen. Spritzgießverfahren mit Spritzgießmaschine zum Herstellen von Schuhwerk aus plastifizierbarem Werkstoff, wie zum Beispiel Gummi oder Kunststoff werden beispielsweise in der DE-OS

2854464

- 2 -  
3

1 529 878 und der DE-OS 1 529 877 beschrieben. Auch die  
DE-PS 1 050 536 behandelt ein Gießverfahren zur Herstel-  
lung einer aus thermoplastischen Kunststoffen in einem  
einzigsten Stück geformten Fußbekleidung, die mit einer  
5 Textilauskleidung und gegebenenfalls mit Zier- und Nutz-  
reliefs versehen sind. Dabei wird in den Raum zwischen  
der Innenfläche der Gußform und der Außenfläche eines  
Leistens, der vorher mit einer Textilauskleidung überzo-  
gen und in der Form zentriert wurde, die Dispersion eines  
10 thermoplastischen Kunststoffs in einem flüssigen Plasti-  
fizierungsmittel, also ein Plastisol, eingeführt, das in  
bekannter Weise erst erhitzt und dann gekühlt wird, wo-  
rauf der geformte Gegenstand aus der Form entfernt wird.  
Schließlich beschreibt die DE-AS 1 098 189 eine Vorrich-  
15 tung zum Herstellen von Schuhwerk und anderen Hohlkörpern  
aus organischem thermoplastischem Kunststoff mit Gewebe-  
einlage durch Eintauchen eines die Gewebeeinlage tragen-  
den hohlen und mit Durchbrechungen für den Luftdurchgang  
versehenen Schuhleistens bzw. einer sonstigen so geschaf-  
20 fenen Form in verflüssigten Kunststoff, wobei das Innere  
des Leistens bzw. der sonstigen Form unter einem geringeren  
Druck steht als die Außenfläche und wobei die Größe der  
Durchbrechungen des Leistens bzw. der sonstigen Form Poren-  
größe nicht übersteigt.

25 Alle die auf diese oder ähnliche Weise hergestellten  
Schuhe oder Stiefel aus Gummi oder thermoplastischem Kunst-  
stoff, insbesondere weichgemachtem Polyvinylchlorid, ob  
sie nun ausschließlich aus diesem Material bestehen oder  
20 aber Gewebeeinlagen und bestimmte Arten von Brandsohlen  
oder Versteifungskappen besitzen, sind zwar sehr wetter-  
fest, insbesondere wasserundurchlässig, haben aber den  
schwerwiegenden Nachteil, daß sie im Gegensatz zu Leder  
nicht atmungsaktiv sind, das heißt, keinen Luftzutritt  
35 ermöglichen. Dies kann, infolge Schweißabsonderung, zu nas-  
sen Füßen und längerfristig zu Gesundheitsschäden führen.

030027/0220

2854464

- 3 - 4

Es wurde nun gefunden, daß diese schwerwiegenden Nachteile unter Erhaltung der guten Eigenschaften der Gummi-, bzw. Kunststoffstiefel gemäß vorliegender Erfindung beseitigt werden können durch ein Schuhwerk mit einem Oberteil aus

5 Verbundwerkstoff, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Oberteil aus einem dreilagigen Verbundwerkstoff besteht, wobei die innere und die äußere Lage dieses dreilagigen Verbundwerkstoffs von einem Gewebe oder einem Gewirke aus

10 Synthefasern oder einem synthetischen Vlies oder einem Fell und die mittlere Lage aus einem porösen Polytetrafluor-ethylen-Film gebildet wird.

Hierfür besonders geeignet sind dreilagige Verbundwerkstoffe, deren innere und äußere Seite aus je einem Gewebe

15 oder Gewirke aus synthetischen Fasern, insbesondere Polyamid-, Polyester- oder Polyacrylfasern, besteht. Die innere wie auch die äußere Lage kann auch aus einem luftdurchlässigen Kunststoff- oder Naturfell oder einem wärmenden Kunststoffvlies gefertigt sein. Für die äußere Lage kommt

20 dies allerdings nur in Frage, wenn die vorgesehene mechanische Beanspruchung nicht zu hoch ist. Selbstverständlich müssen die genannten Gewebe, Gewirke, Vliese oder Felle selbst eine ausreichende Luft- und Dampfdurchlässigkeit besitzen.

25 Wesentlich ist, daß die mittlere Lage des Verbundwerkstoffes aus einem Polytetrafluorethylen-Film besteht, dessen amorpher Anteil sehr gering ist und der eine hohe Porosität aufweist. Derartige poröse Polytetrafluorethylen-Filme

30 können erhalten werden durch Verstrecken von Polytetrafluorethylen-Rohfilmen im gesinterten, vorzugsweise aber im ungesinterten Zustand. Die mit der Vertreckung einhergehende Orientierung kann beispielsweise bereits erhalten werden durch Auswalzen, insbesondere mehrfaches Auswalzen, oder

35 durch Extrudieren, wie beschrieben in der DE-AS 1 935 896

030027/0220

2854464

- 4 - 5

oder der DE-OS 1 920 452. Üblicherweise wird das Verstrecken jedoch mit den gebräuchlichen Kalandern durchgeföhrt, wobei während des Verstreckens ein Gleitmittel oder eine das Polytetrafluorethylen benetzende Flüssigkeit hinzugesetzt werden kann. Solche Prozesse, die mono- oder auch biaxiales Verstrecken beinhalten und zu hochporösen Materialien föhren, sind beispielsweise beschrieben in der US-PS 3 813 461 und der JP-AS 42-13560. Das biaxiale Verstrecken kann dabei sowohl simultan als auch nacheinander erfolgen. Zweckmäßigerweise wird dem Verstreckungsprozeß eine Wärmebehandlung angeschlossen, die der Verfestigung der erhaltenen porösen Strukturen dient. Im Falle der Verstreckung bzw. Orientierung ungesinterter Polytetrafluorethylen-Rohware erfolgt diese Wärmebehandlung vorteilhafterweise oberhalb des Kristallitschmelzpunktes des Polytetrafluorethylens von 327 °C. Zweckmäßig ist es, während dieser Wärmebehandlung bis zum nachfolgenden Abkühlen das Erzeugnis im verstreckten Zustand durch äußere Mittel festzuhalten, um ein Schrumpfen und damit einen Verlust an Porosität zu verhindern.

Nach einem besonders vorteilhaften Verfahren, wie in den deutschen Offenlegungsschriften 21 23 316 und 24 17 901 beschrieben wird, föhrt man die Verstreckung bzw. Expansion des Polytetrafluorethylens in Gegenwart eines Gleitmittels bei hohen Streckgeschwindigkeiten und mit hohen Streckverhältnissen durch, wobei zweckmäßigerweise der verstreckte Formkörper unter Festhalten im gestreckten Zustand anschließend über 327 °C erhitzt und in diesem Zustand wieder abgekühlt wird. Die nach diesen Verfahren erhaltenen Filme aus Polytetrafluorethylen besitzen eine Mikrostruktur, die durch über Fibrillen miteinander verbundene Knoten charakterisiert ist. Der Durchmesser der Fibrillen beträgt zwischen 5 und 1000 Å, die Länge der Knoten etwa 0,5 bis etwa 350 Mikron.

030027/0220

2854464

- 5 - 6

Alle so erhaltenen porösen Filme aus Polytetrafluorethylen besitzen eine Porosität von ungefähr 40 bis 97 % und eine Dichte, die im allgemeinen unter  $1 \text{ g/cm}^3$  liegt. Sie sind zwar luftdurchlässig, lassen aber wegen der geringen Poren-  
größe und der wasserabweisenden Eigenschaften des Poly-  
tetrafluorethylens kein flüssiges Wasser hindurch.

Verwendet werden für den vorliegenden Zweck poröse Polytetrafluorethylen-Filme mit einem Flächengewicht von 5 bis 100  
g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 10 bis 30 g/m<sup>2</sup>.

Soweit für die äußere Lage des Verbundwerkstoffes (also die der Umgebung zugekehrte Seite) ein Gewebe oder Gewirke aus Synthesefasern verwendet wird, so hat dieses ein Flächengewicht von 30 bis 300 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 50 bis 100 g/m<sup>2</sup>. Für Gewebe oder Gewirke aus Synthesefasern, die als innere Lage des Verbundwerkstoffs (also dem Inneren des Schuhs zugekehrt) verwendet werden können, gelten Flächengewichte von 10 bis 300 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 15 bis 30 g/m<sup>2</sup>. Sowohl die Innen- als auch die Außenseite des dreilagigen Verbundwerkstoffs kann beliebig eingefärbt sein.

Für die Verbindung zwischen den drei Lagen des erfindungsgemäß eingesetzten Verbundwerkstoffs macht man sich die Tatsache zunutze, daß poröses Polytetrafluoräthylen im Gegensatz zu normalem Polytetrafluoräthylen recht gut verklebbar ist. Die Verbindung zwischen den drei Lagen wird hergestellt durch punkt- oder gitterförmige Verklebung mit Hilfe eines Ein- oder Zwei-Komponenten-Klebers. Dessen Viskosität wird so eingestellt, daß kein Durchschlag durch das innere oder äußere Gewebe oder Gewirke eintritt. Als derartige Haftkleber kann man z. B. Lösungen aus 20 bis 100 Gew.-Teilen Vinylacrylat-Ethylen-Copolymerisat, Vinylacetat-Propylen-Copolymerisat oder Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisat, 5 bis 80 Teilen eines Esters aus Pentaerythrit oder Glycerin mit Kolophonium, hydriertem Holzharz, Terpen, Polyterpen oder dimerisierter Harzsäure und 1 bis 30 Teilen

030027/0220

2854464

- 6 - 7

eines Wachses verwenden, wie sie in der DE-AS 15 69 873 beschrieben sind. Die punktförmigen Verklebungen zwischen den drei Lagen des Verbundwerkstoffs können einen Durchmesser von 1 bis 10 mm und einen Abstand voneinander von 1 bis 10 cm haben, die gitterförmigen Verklebungen eine Breite der Gitterbalken von 1 bis 10 mm und einen Abstand derselben untereinander von 1 bis 10 cm. Diese Art von Verklebung wird gewählt, um den Luft- und Wasserdampfdurchtritt durch das poröse Gebilde nicht mehr als notwendig zu beeinträchtigen.

Man erhält auf diese Weise Verbundwerkstoffe mit einem Widerstand gegen Wasserdurchtritt von 35 bis 42 N/mm<sup>2</sup> und einer Wasserdampfdurchlässigkeit von 4000 bis 5000 g/m<sup>2</sup> pro Tag, gemessen nach ASTM E 96-66BW "Inverted Cup". Vergleichsweise entwickeln frei fallende Regentropfen, die auf eine waagerechte Fläche fallen, einen Druck von bis zu 18 N/mm<sup>2</sup>.

Die so erhaltenen Verbundwerkstoffe werden auf entsprechenden Maschinen zu Schuhoberteilen bzw. -schäften geschnitten, geformt und an den Verbindungsstellen genäht und verklebt oder eventuell unter Anwendung von Wärme verschweißt. Dieses Schuh- oder Stiefeloberteil wird in bekannter Weise mit einer Sohle versehen, die aus Weich-Polyvinylchlorid, Kreppegummi oder Polyurethan bestehen kann. Hierfür werden die üblichen Verfahren angewandt, z. B. kann nach der Methode gearbeitet werden, wie sie in der DE-OS 1 529 877 beschrieben ist. Es handelt sich um ein Verfahren zum Anspritzen von Sohlen aus spritzfähigem Material wie Gummi oder Kunststoff an Schuhschäfte, wobei zunächst eine der Sohle entsprechend dosierte Materialmenge in einen Formenhohlraum, der größer als die fertige Sohle ist, eingespritzt wird und erst nach beendeter Einspritzung der Formenhohlraum zur Verfestigung und Ausformung des Materials zur Sohle und deren gleichzeitige Verbindung mit dem Schuhschaft auf die Größe der fertigen Sohle reduziert wird. Ebenso können Verfahren und Vorrichtung von

030027/0220



2854464

- 7 - 8

- Sohlen aus Kunststoff oder Gummi mit einer Zwischensohle an einem Schuhschaft, entsprechend der DE-AS 1 196 360, oder eine Form zum Herstellen von Schuhwerk, bestehend aus Gewebeoberteil und gespritzter Sohle aus Gummi oder
- 5 Kunststoff nach DE-AS 1 127 755 benutzt werden. In vielen Fällen wird man eine Brandsohle verwenden, z. B. solche nach den deutschen Offenlegungsschriften 2 152 798 oder 2 202 020.
- 10 Da die nach der vorliegenden Anmeldung erhaltenen Schuhoberteile eine geringe eigene Festigkeit haben, ist es zweckmäßig, Zehen- und Fersenschutzkappen ebenfalls einzuarbeiten. Hierfür kann z. B. ein Versteifungsstoff nach der DE-OS 23 36 067 verwendet werden, ebenso bei der Her-
- 15 stellung der Schuhe oder Stiefel mit Zehenschutzkappe, eine Form nach der DE-AS 24 01 049.

- Die so erhaltene Fußbekleidung, die mit beliebig langen Schäften versehen sein kann, besitzt gegenüber dem bisher
- 20 bekannten wetterfesten Schuhwerk den Vorteil, bei geringer Wasserdurchlässigkeit eine ausgezeichnete Wasserdampf- und Luftdurchlässigkeit zu besitzen.

030027/0220